

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-135024

(43)Date of publication of application : 23.05.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 05-303453

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 09.11.1993

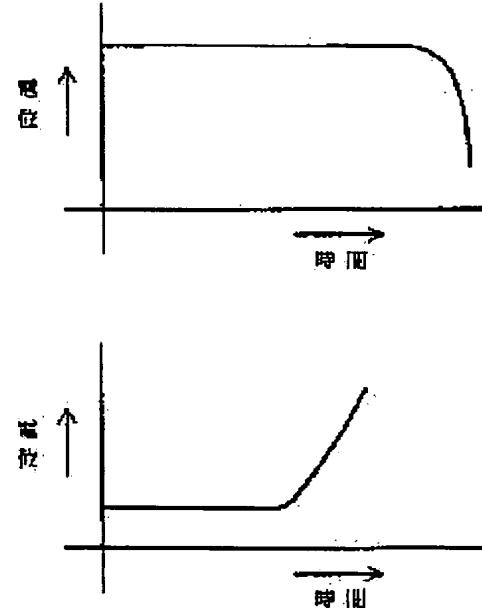
(72)Inventor : KIMURA OKITOSHI
OSAWA TOSHIYUKI
KAHATA TOSHIYUKI
FUJII TOSHIHIGE
KATAGIRI NOBUO

• (54) SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a battery of high energy density further with high reliability.

CONSTITUTION: A secondary battery has at least a positive electrode collector layer, positive electrode active material layer, electrolyte layer, carbon system negative electrode active material layer and a negative electrode collector layer, and further consists of layer built structure of these layers. An energy capacity of the carbon system negative electrode active material layer is set to 1.2 times or more relating to an energy capacity of the positive electrode active material layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.11.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-135024

(43)公開日 平成7年(1995)5月23日

(51)Int.Cl.⁶
H 0 1 M 10/40
4/02
4/58

識別記号
Z
B
B

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-303453

(22)出願日 平成5年(1993)11月9日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 木村 興利

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 大澤 利幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 加幅 利幸

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(74)代理人 弁理士 友松 英爾 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電池

(57)【要約】

【目的】 信頼性の高い二次電池、特に炭素系負極活物質層を使用した二次電池において、エネルギー密度が高く、かつ信頼性の高い電池の提供。

【構成】 少なくとも正極集電体層、正極活物質層、電解質層、炭素系負極活物質層および負極集電体層を有し、かつこれら各層の積層構造体からなる二次電池において、炭素系負極活物質層のエネルギー容量が正極活物質層のエネルギー容量に対して1.2倍以上であることを特徴とする二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも正極集電体層、正極活物質層、電解質層、炭素系負極活物質層および負極集電体層を有し、かつこれら各層の積層構造からなる二次電池において、炭素系負極活物質層のエネルギー容量が正極活物質層のエネルギー容量に対して1.2倍以上であることを特徴とする二次電池。

【請求項2】 炭素系負極活物質層がグラファイトを含む有する炭素体である請求項1記載の二次電池。

【請求項3】 正極集電体層がアルミニウムあるいはステンレスよりなることを特徴とする請求項1または2記載の二次電池。

【請求項4】 負極集電体層が、銅を含有するものである請求項1、2または3記載の二次電池。

【請求項5】 正極活物質層が、少なくとも1種の電気化学的に酸化還元性を有する高分子材料〔活物質(A)〕と少なくとも1種の無機活物質〔活物質(B)〕を有するものであって、活物質(A)の量が、活物質(A)と(B)の合計重量の10~70重量%である請求項1、2、3または4記載の二次電池。

【請求項6】 活物質(B)が、粒子径10μm以下の結晶性バナジウム酸化物の粒子状物であって、該粒子状物が活物質(A)中に均質に分散しているものである請求項5記載の二次電池。

【請求項7】 正極活物質層が、活物質(A)、活物質(B)および溶媒を含有する塗料液を正極集電体上に連続的に塗布することにより作製されたものである請求項5または6記載の二次電池。

【請求項8】 電解質層が高分子量重合体中に電解質塩を含有した構造の高分子固体電解質粘弹性体である請求項1、2、3、4、5、6または7記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、二次電池に関する。

【0002】

【従来技術】 近年の電子機器の小型化、薄型化、軽量化の進歩は目ざましいものがあり、とりわけOA分野においては、デスクトップ型からラップトップ型、ノートブック型へと小型軽量化している。加えて、電子手帳、電子スチールカメラ等の新しい小型電子機器の分野も出現し、さらには従来のハードディスク、フロッピーディスクの小型化に加えて、新しい小型のメモリーメディアであるメモリーカードの開発も進められている。このような電子機器の小型化、薄型化、軽量化の波の中で、これらの電力をささえる二次電池にも高性能化が要求されてきている。このような要望の中、鉛電池やニッカド電池にかわる高エネルギー密度電池としてリチウム二次電池の開発が急速にすすめられてきた。リチウム二次電池の正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 CoO_2 、 V_2O_5 、 FeS_2 、 NbS_2 、 ZrS_2 、 VSe_2MnO_2 など

の遷移金属酸化物、あるいは遷移金属カルコゲン化合物であり、無機材料を活物質として使用した例が数多く研究されている。このような材料は、リチウムイオンを電気化学的に可逆にその構造内に出し入れが可能であり、この性質を利用することによりリチウム二次電池の開発が進められてきた。このような無機材料を活物質とするリチウム二次電池は、一般に活物質自体の真密度が高いため、高いエネルギー密度の電池を構成しやすく、リチウムの吸蔵・放出が活物質の結晶構造中へのインタークレート、デインターカレートである場合、電圧平坦性に優れる電池を構成しやすいという特徴を持つ。このような無機材料を活物質とするリチウム二次電池の開発過程の中で近年になってリチウム二次電池の電極活物質の可能性としてアニオンを可逆的に吸蔵放出させることで電極反応をおこなえる導電性高分子の発見があった。導電性高分子は、電極材料として軽量で高出力密度等の特徴を有するほか、材料固有の性質である導電性により集電性に優れ、100%の放電深度に対しても高いサイクル特性を示し、また電極としての成型加工性も良好であるなど無機材料にない特徴を有している。導電性高分子の例としては、ポリアセチレン（例えば、特開昭56-136489）、ポリピロール（例えば、第25回電池討論回、講演要旨集、P2561・1984）、ポリアニリン（例えば、電気科学協会第50回大会、講演要旨集、P2281・1984）などが報告されている。リチウム二次電池には上述したような正極の開発の他に、負極の開発という技術課題がある。従来リチウム二次電池の負極はリチウムやリチウムアルミニウム合金が使用されてきたが、リチウムは充放電のサイクル特性が悪いこと、デンドライトによりショートの危険がある欠点を有するとともに、リチウムアルミニウム合金は、サイクル特性はある程度確保できるものの、材料の電位が貴な方向に移動するため高電圧電池をつくりづらいとともに可とう性がないという欠点を有している。このため最近になり、リチウムを吸蔵放出できる炭素材料を負極に用いたリチウム二次電池が注目され、さかんに研究開発がおこなわれている。以上の様に電池小型化、薄型化、軽量化の要求に対応した高性能化電池の開発の中心的技術的課題は正極および負極の開発であるが、これらの活物質を固定するための集電体も正負極活物質の機能の変化に合わせて変化している。すなわち、集電体はよりうすく、化学的、電気化学的に反応しない材質で機械的強度が大きく、さらに、活物質との密着性が良好なものが望まれる。従来、リチウム電池の正、負極集電体としてはニッケルまたはステンレスが用いられるのが一般的であった。これは、ニッケル、ステンレスともに電気化学的に比較的安定であり、電池要素であるリチウムや正極活物質、電解液に対して化学的に安定であるためと考えられる。ところが最近となって炭素系負極材料を用いるリチウムイオン電池が開発され、該電池において、正極集

電体としては高電位であり電気化学的に安定なアルミニウムがNiやステンレスとともに使用されるようになった。また負極活物質として従来のLiから炭素系材料に変わることにより、従来リチウムとは合金を形成すると言われていた銅が使用できるようになった。銅はニッケル、ステンレスより安価で、電気伝導度が高く卑な電位側で安定な金属であり、炭素系負極をあつかう場合は銅が一般的に有利に使用されるようになっている。しかしながら、従来の銅を炭素材料系活物質負極の集電体として用いる電池は、過放電状態になると銅の溶出がおこり電池性能が著しく劣化するという欠点を有していた。

【0003】

【目的】本発明は、信頼性の高い二次電池、特に炭素系負極活物質層を使用した二次電池において、エネルギー密度が高く、かつ信頼性の高い電池の提供を目的とする。

【0004】

【構成】本発明は、少なくとも正極集電体層(1)、正極活物質層(2)、電解質層(3)、炭素系負極活物質層(4)および負極集電体層(5)を有し、これら各層の積層構造体からなる二次電池において、正極活物質層(2)のエネルギー容量と炭素系負極活物質層(4)のエネルギー容量の比[(4)/(2)]が1.2以上にすることによって、前記従来技術の問題点を解決した。

【0005】炭素材料系活物質を負極に用いる電池は従来のLi金属を負極に用いる電池と異なり、負極の電位も正極と同様に大きく変化し、この炭素負極の電位とその時点での正極の電位の差が電圧となってあらわれている。従来の正極、炭素系負極の放電時の電位変化の概念図を図1～3に示す。図1に示すように、正極の放電に伴う電位変化は通常ほぼ一定の電位を保ったまま放電が進み活物質が電子を受けとりづらくなった時、急激に電位が減少していくのが一般的である。図2に示すように、炭素負極の放電に伴う電位変化は通常ほぼ一定の電位を保ったまま放電が進み活物質が電子を放出しづらくなった時点で電位が上昇してゆくのが一般的である。これら正極および炭素負極の電位変化の組合わざったものが電池電圧であり、図3の3の部分が電圧としてあらわされることとなる。ここで、従来の炭素電池では図3でもわかるように放電が進行し、電圧が0Vになった位置

(過放電)においては負極の電位が上昇し、正極の電位はほとんど変化していない状態となっている。これは、従来の炭素電池が正極活物質の受けとることができた電子の数に対して負極が放出することができる電子の数を少なく設定しているため、いいかえれば、負極活物質より正極活物質の方が多量にはいっているためにおこる現象である。このとき、たとえば炭素系負極活物質の集電体に銅を使用していると、負極の電位上昇が銅の酸化還元電位以上に貴な状態となり、結果として銅の溶出がおこり電池性能の劣化、ひいては銅の析出によるショ一

ト、発熱、発火等の現象をひきおこすこととなる。

【0006】本発明は、以上のような知見に基づいて検討した結果、前記したように、少なくとも、正極集電体層(1)、正極活物質層(2)、電解質層(3)、炭素系負極活物質層(4)および負極集電体層(5)を有し、これら各層の積層構造体からなる二次電池において、正極活物質層(2)のエネルギー容量と炭素系負極活物質層(4)のエネルギー容量の比[(4)/(2)]が、1.2以上にすることによって、上述の欠点を克服できることを見出した。すなわち、正極活物質層(2)と、負極活物質層(4)とのエネルギー容量の比[(4)/(2)]を1.2以上とすることにより過放電時でも、負極の電位が上昇し、負極集電体が溶出することのない電池を製造することができる。これは、放電の概念図である図4に示すように、負極の電位が上昇する前に正極の電位が下がり、電池電圧が0V(過放電)時でも負極の電位は大きく上昇することではなく、たとえば、銅集電体を用いている場合であれば、従来と異なり銅の溶出はおこらない。これは、Cuと同様な性状を示す金属において、同様に言えることである。又後述するように、本発明の最も好ましい実施形態においては、図1～3で示したような正極の方が多く使用されている系ではサイクル特性に優れる電池を作製することは難しいが、(4)/(2)を1.2以上とすることによりサイクル特性も優れた電池を作製することができる。本発明でいう正極活物質層、負極活物質層のエネルギー容量の比とは、負極の電位が0～0.8V vs Li/Li⁺の間にし入れのできるイオン数(電子数)と正極の電位が2.5V vs Li/Li⁺以上の電位で安定にし入れのできるイオン数(電子数)の比をあらわすものである。前記の正極活物質層と負極活物質層のエネルギー容量の比は、1.2以上であり、より好ましくは1.4以上である。前記の比が、1.2未満では銅の溶出の危険があるとともに電池性能も劣るものとなる。

【0007】本発明において負極材料として使用する炭素系材料としては、合成高分子あるいは天然高分子等の焼成物、あるいは天然黒鉛を用いることができる。上記合成高分子としては、フェノール系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、フラン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂等が例示され天然高分子、石油系、石炭系のピッチやコークス、セルロース等の動植物由来の高分子が例示できる。これらの炭素系材料は、焼成温度により結晶構造が変化し、焼成温度が高くなるほど黒鉛構造に近づく。面間隔d₀₀₂が3.4Å以下の高温焼成物あるいは天然黒鉛は電圧平坦性に優れる。また、面間隔d₀₀₂が3.45～3.7Åの炭素材料は乱層構造を有し導電性が低いため、金属、金属酸化物、グラファイト等の導電助剤と用いられることが多いが、サイクル寿命は優れる。これらの中でもグラファイトを含有する炭素体から構成される負極が、エネルギー密度が高く、高サ

イクル寿命であり、インピーダンスが低く、電圧平坦性に優れ特に好ましい。

【0008】正極集電体としては、例えばステンレス鋼、金、白金、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、チタン等の金属シート、金属箔、金属鋼、パンチングメタル、エキスパンドメタル、あるいは金属メッキ繊維、金属蒸着線、金属含有合成繊維等からなる網や不織布が挙げられる。好ましくは、金属シートが用いられる。

又、ポリピロール等の高導電性で機械的強度の大きい導電性高分子フィルムあるいはポリエスチルフィルム等のプラスチックフィルム上に酸化重合によりポリピロールを被覆したものが用いることができる。中でも、電気伝導度、化学的、電気化学安定性、経済性、加工性等を考えるとアルミニウム、ステンレスを用いることが特に好ましい。さらに本発明に使用される正極集電体層(1)および負極集電体層(5)の表面は粗面化してあることが好ましい。粗面化を施すことにより活物質層の接触面積が大きくなるとともに、密着性も向上し、電池としてのインピーダンスを下げる効果がある。また、塗料溶液を用いての電極作製においては、粗面化処理を施す事により活物質と集電体の密着性を大きく向上させることができる。粗面化処理としてはエメリー紙による研磨、ブラスト処理、化学的あるいは電気化学的エッティングにより集電体を粗面化する事ができる。

【0009】本発明に使用される正極活物質としては、遷移金属の酸化物あるいは遷移金属とアルカリ金属との複合物に代表される無機酸化物〔以下、活物質(7)という〕、電気化学的に酸化還元反応を示す導電性高分子材料〔以下、活物質(6)という〕を使用することが可能であるが活物質(6)と(7)の複合体を用いることが好ましい。活物質(7)は前記したような優れた点をもつ反面、電池の充放電に伴う電極反応における活物質中のカチオンの拡散速度が遅く、このため高負荷時に電圧降下をおこし、急速充放電性がそこなわれやすい。また、無機活物質自体加工性がないとともに、導電性も乏しいことが多いため、電極への加工には、結着剤や導電剤を添加するのが一般的である。また、活物質(6)は前記したような特徴点をもつ反面、材料の真密度が低いため、体積エネルギー密度をあまり大きくできないことや、導電性高分子に吸収放出されるイオンは電解液中の電解質イオンから補われるため、リチウム挿入型の正極を用いた場合に比べて多量の電解液を必要とするため、電池システムとしての重量エネルギー密度が下がる欠点を有している。従って、活物質(6)と(7)の複合体を正極として用いることにより、双方の欠点を補いあつた優れた正極を作製することができる。

【0010】前記活物質(6)とは、①活物質としての能力を有する、②電解液に溶解しない、③高分子材料間の結着性を有している、④導電性を示す材料であり、結着剤として活物質(7)を固定する。このとき、活物質(7)

は、活物質(6)に全体を包括される形態となり、その結果、活物質(7)の周り全てが導電性を帯びることとなる。活物質(6)を構成する高分子物質としては、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリジフェニルベンジン、ポリビニルカルバゾール、ポリトリフェニルアミンなどのRedox活性導電性高分子材料を挙げることができるが、特に含窒素化合物において顕著な効果が見られる。これらの導電性高分子材料は、いずれも電気化学ドーピングにより高い電気伝導度を示し電極材料としては 10^{-2} S/cm 以上の電気伝導度を有することが要求される。またイオンの拡散性においても高いイオン伝導性が要求される。これらの導電性高分子は、電気伝導度の高さから集電能を有し、高分子としての結着能をもち、さらには活物質としても機能する。これらの中でも重量当たりの電気容量が比較的大きく、しかも汎用非水電解液中で、比較的安定に充放電を行うことのできる点でポリピロール、ポリアニリンあるいはこれらの共重合体が好ましい。導電性高分子は、一般的には脱ドープ状態で絶縁体であるが、これらの高分子は、電子親和力が小さく、脱ドープ状態であっても能動的ドーピングをひき起し、常に導電性状態にある。活物質(7)は、電位平坦性に優れるものが好ましく、具体的には、V, Co, Mn, Ni等の遷移金属の酸化物あるいは前記遷移金属とアルカリ金属との複合酸化物を例示することができ、電解液が安定な電極電位、電圧平坦性、エネルギー密度を考慮すると結晶性バナジウム酸化物が好ましく、特に、五酸化バナジウムが好ましい。その理由は、結晶性五酸化バナジウムの放電曲線の電位平坦部が、上記導電性高分子のアニオン挿入、脱離に伴う電極電位に比較的近いところにあることによる。また、活物質(7)については、体積エネルギー密度を高めるために密度が 2.5 g/cm^3 以上であるものが望ましい。さらに、活物質(6)と充分な密着をもたせエネルギー密度を高めると共に、活物質(6)と(7)の複合体の作製に使用する塗料溶液の均質性を高めるために、サイズは平均粒子径、最大粒子径がそれぞれ $3 \mu\text{m}$ 以下、 $10 \mu\text{m}$ 以下、好ましくはそれぞれ $1 \mu\text{m}$ 以下、 $3 \mu\text{m}$ 以下である。

【0011】前記活物質(6)と(7)の複合体で作製された正極において、該2つの活物質(6)と(7)は、全く異なるメカニズムによって、充、放電を行う。すなわち、活物質(7)は、カチオンのインターフェースにより放電し、活物質(6)は、アニオンの脱ドープによって放電する。充電ではこの逆である。この時、活物質系内では、アニオンとカチオンの両者の拡散が充分に行われる必要がある。正極活物質中における活物質(6)の量は10重量%未満では結着力やイオン導電性の点で問題があり、70重量%以上ではエネルギー密度的に不利であり、両者の活物質、とくに活物質(7)の性能を充分に引き出すことができない。電極の

機械的強度も考慮すると、好ましくは活物質(6)の量は10~70重量%、さらに好ましくは20~40重量%である。活物質(6)と(7)の複合方法としては、(A)活物質(6)および(7)を適量採取し、十分混合する方法、(B)活物質(6)が溶解あるいは一部溶解する溶媒中で活物質(6)と(7)を十分混合する方法、(C)活物質(7)の存在下で活物質(6)を化学的あるいは電気化学的に製造することにより複合する方法などが好ましく用いられる。特に均一な割合で活物質(6)、(7)を複合化するためには、手法(A)でメカノケミカル的手法〔ハイブリダイザーによる活物質(6)、(7)の複合〕による複合をおこなうことが好ましく、高密度の複合電極を得るという点においては、(B)の手法を用いることが好ましい。また(A)、(B)の手法を両方用いることも可能である。

【0012】活物質(A)および(B)の複合により作製された正極の密度としては1.0~3.5g/cm³が好ましく、さらに好ましくは1.6~3.5g/cm³である。1.0g/cm³未満では活物質(1)と(2)の複合が十分でなく、電極内にすき間ができる形状となってしまう。このような形状のものは、電池の体積エネルギー密度を下げる結果になるとともに、すき間が多いため、活物質(6)と(7)の結着力が弱く、機械的強度が劣る。さらに電極自体の電気伝導度も低下することになるので、高負荷充放電が困難となる。3.5g/cm³より大きいと理論体積エネルギー密度は向上するが電極内に電解質成分を保持するスペースが実質的にほとんどなくなるため、充放電に伴うイオンの供給が遅く、高負荷充放電ができなくなり、取り出せるエネルギーが減少、実質的にエネルギー密度を下げるとなる。本発明の特に好ましい実施形態としては、活物質(6)、活物質(7)および溶媒からなる均質な塗料液を用いて作成した活物質(6)中に、活物質(7)が特定の粒子径で均質分散された電極を用いることである。さらに、前記の均一な塗料溶液を集電体上に連続に塗布することにより、活物質(6)中に活物質(7)が均質に分散されている電極フィルムを容易に作製することができる。この場合の活物質(6)としては溶解性導電性高分子が好ましくポリヘキシルチオフェン、ポリドデシルチオフェン等のポリ長鎖アルキルチオフェン、ポリアルコキシチオフェン、ポリアルコキシピロール、ポリアニリン等を使用することができる。これらの中でも、重量当りの電気容量が比較的大きく、さらに比較的安定に充放電を行うことができるポリアニリンが好ましい。これら高分子材料は、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランなどの有機溶媒に溶解して使用される。

【0013】この実施形態における電極フィルムは、活物質(6)、活物質(7)および前記のような溶媒を混合した均質で高濃度の塗料溶液から作られる。塗料溶液の

組成は、溶媒に対する重量比において固体分が20%以上含まれ、活物質(6)と活物質(7)の重量比は4:6~2:8が好ましく、さらに塗料溶液の粘度が1000cP以上かつ10000cP以下であることが望ましい。固体分の溶媒に対する分散方法としては、ボールミル、バレンミルなどを用いる方法があげられる。また、ポリアニリンを使用する場合、その濃度は8%~11%が特に好ましく、この濃度範囲では、粘度は1000cP~10000cPである。粘度が1000cP以下においては、活物質(7)のフィラーが溶液中で沈降し、均質な塗料液が得られない。また粘度が10000cP以上では、粘度が大き過ぎて塗料液として用いることができない。また、この塗料溶液の作製は、溶液中の導電性高分子の変質を避けるため不活性ガス雰囲気中で行うことが望ましい。この均質な塗料液をそれ自体でフィルム状に成形するか、あるいは任意の基板上、好ましくは集電体基板上に、ワイヤーバー法、ブレードコーティング法、スプレー法等により塗布し、それを乾燥させることにより、活物質(6)中に活物質(7)が均質に分散された二次電池用正極フィルムを得ることができる。塗料液の粘度、すなわち塗料液中の固体分濃度を上記の範囲で制御することによって、10~500μmの厚さを持つ電極フィルムを得ることができるが、好ましくは20~300μmの厚みで成膜することができる。なお、導電性高分子〔活物質(6)〕および粒子状電気化学活性物質〔活物質(7)〕よりなるフィルム状電極は、その密度が、1.0~3.5g/cm³のものが好ましい。

【0014】本発明の電解質層(3)を構成する電解液溶媒はプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどのカーボネート類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、メチルジグライム、メチルトリグライムなどのエーテル類、1,3-ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ガムマブチルラクトン、スルホラン、3-メチルスルホランなど単独あるいは混合で用いることができ、カーボネート類を主体にエーテル類、ラクトンの混合系は特に優れた高エネルギー容量を示す。本発明者らは、特に電解液の安定性という点で主溶媒にエチレンカーボネートを用いた混合溶媒が優れた特性を示すことを見い出した。また、本発明の電解質層(3)を構成する電解質塩はハロゲンを含有するアニオンとカチオンとからなり、以下のようなものが例示できる。

(1) 陰イオン

P F₆⁻、Sb F₆⁻、As F₆⁻、Sb Cl₆⁻のようなVa族の元素のハロゲン化物アニオン；B F₄⁻のようなIa族の元素ハロゲン化物アニオン；C₁O₄のような過塩素酸アニオンなど。

(2) 陽イオン

Li^+ , Na^+ , K^+ のようなアルカリ金属イオン、 $(\text{R}_4\text{N})^+$ [R:炭素数1~20の炭化水素基]など。上記の電解質イオンを与える化合物の具体例としては、 LiPF_6 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , NaClO_4 , KI , KPF_6 , KSbF_6 , KAsF_6 , KCIO_4 ・ $[(n-\text{Bu})_4\text{N}]^+\text{AsF}_6^-$, $[(n-\text{Bu})_4\text{N}]^+\text{ClO}_4^-$, LiAlCl_4 , LiBF_4 , $\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などが例示される。本発明者らはこれらの中でも特に LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いた系が最もサイクル特性に優れ、エネルギー容量も高くなるということを見い出した。セパレータとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ、溶液保持性に優れたものが用いられる。例えば、ガラス繊維フィルタ；ポリエステル、テフロン、ポリフロン、ポリプロピレン等の高分子ポアフィルタ、不織布；あるいはガラス繊維とこれらの高分子からなる不織布等を用いることができる。また、これら電解液、セパレータに代わる構成要素として固体電解質を用いることもできる。例えば、無機系では、 AgCl , AgBr , AgI , LiI などの金属ハロゲン化物、 RbAg_4I_5 , $\text{RbAg}_4\text{I}_4\text{CN}$ イオン伝導性ガラスなどが挙げられる。また、有機系では、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリルなどをポリマーマトリクスとして先に述べた電解質塩をポリマーマトリクス中に溶解せしめた複合体、あるいはこれらの架橋体、低分子量ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、クラウンエーテルなどのイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子電解質が挙げられる。あるいは高分子量重合体に前記電解液を含有した構造を有する高分子固体電解質粘弹性体が挙げられる。高分子固体電解質粘弹性体は、通常の電解液に重合性化合物を加え、熱あるいは光により重合を行い電解液を固体化するものである。より具体的には、WO 91/14294記載のものが用いられる。重合性化合物としてアクリレート（例えばメトキシジエチレングリコールメタアクリレート、メトキシジエチレングリコールジアクリレート）系化合物を過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、メチルベンゾイルホルムエート、ベンゾインイソプロピルエーテル等の重合開始剤を用い重合させ電解液を固体化するものである。以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明する。

【0015】

【実施例】

実施例1

結晶五酸化バナジウム粒子20mg、化学重合で生成させたポリアニリン10mgを不活性ガス雰囲気中で混合し、ローラーでシート状に成形したのち、さらにプレス機で20μmのステンレスシートとともに加圧成形したものを正極（2）とした。前記五酸化バナジウム粒子と

しては、平均粒径が0.6μmのものを用いた。面間隔 d_{002} が3.54Å、結晶子の厚さが7.5Åの乱層構造を有する炭素繊維を面間隔 d_{002} が3.35Å、結晶子の厚さ L_c が100Å以上のグラファイトを85:15で混合した炭素成分45重量部、ポリフッ化ビニリデン5重量、N-メチルピロリドン45重量部の混合物を厚さ18μmのCu電極上にコーティング、乾燥することにより負極（4）を作製した。正極（2）と負極（4）の容量比[(4)/(2)]が、1.4になるように調整した。電解液としてはプロピレンカーボネート:エチレンカーボネート:ジメトキレエタン=3.5:3.5:3に3Mの LiBF_4 を溶解したものを使用した。これにより（ステンレス）-（正極活性質層）-（電解液層）-（負極活性質層）-（銅）の積層構造を有する電池をセパレーターを用い作製した。電極面積は2cm²とし、負極はあらかじめリチウムイオンを挿入させる操作をしたのち使用した。充放電試験は、2.5~3.7の動作範囲で充電0.2mA/cm²、放電0.4mA/cm²でおこなった。エネルギー容量は初期1.2mA hを示し、1サイクルから30サイクル目でも1.2mA hを示した。この後電池の電圧が0Vになるまで0.4mAで放電し、0Vのまま10時間放置した。0Vになったのち回路電流はほとんど流れなくなった。こののち電池に4.0Vまで充電したのち2.5~3.7Vの充放電をおこなったところエネルギー容量1.0mA hを示した。電池を分解し、負極を検査したところCuの溶出した形跡はなかった。

【0016】実施例2

正極集電体層にA1を使用する以外は実施例1と同様におこなった。結果はまったく実施例1と同様であった。

【0017】比較例1

正極（2）と負極（4）の容量比[(4)/(2)]が、0.5となる以外は実施例1と同様に電池を作製し、その特性を試験した。該電池の初期容量は、1.2mA h、サイクル30回目も1.2mA hを示した。電池の電圧を0Vにおとしたところ、回路電流は流れづけており、銅が溶出していることが予想された。こののち4.0Vまで充電し、2.5~3.7Vの充放電を行った結果0.8mA hの容量を示した。電池を分解し負極を見たところ、銅の溶出が見られるとともに、炭素の表面が茶色に変色しており、銅の析出がおこっていることが予想された。

【0018】実施例3

$\beta-\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x=0.3$) 粉末20mgを結晶性五酸化バナジウムの代わりに使用する以外は、実施例1と同様に操作した。エネルギー容量1.1mA h、30回目1.1mA h、0V印加後の容量0.9mA hでCuの溶出はみられなかた。

【0019】実施例4

ポリアニリン粉末13g、平均粒径0.8μm、最大粒

径1. $5 \mu\text{m}$ の結晶性五酸化バナジウム30. 3 g、N-メチルピロリドン87 gをロールミル法を用いて不活性雰囲気中で混合、分散し、塗料溶液を調製した。この溶液をワイヤーバーを用いて厚さ $20 \mu\text{m}$ 、8. 3×5. 2 cmのステンレスシートの中心部に塗布した（塗布面積27. 8 cm²）。大気中 100°C 15分間乾燥し、密度1. 8 g/cm³、 $30 \mu\text{m}$ の厚さの正極活物質層をもつ電極を作製した。これとは別に、実施例1で用いた負極作製用のN-メチルピロリドン溶液を用い厚さ $18 \mu\text{m}$ 、8. 3×5. 2 cmの銅シートの中心部にワイヤーバーを用い炭素材料を塗布した（塗布面積27. 8 cm²）。 80°C で30分間乾燥し、負極活物質層 $50 \mu\text{m}$ の負極を得た。ついでプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとジメトキエタンの35/35/30（体積比）混合液にLiBF₄を3M溶解させた電解液を86. 9%、エトキシジエチレングリコールアクリレート12. 8%、トリメチロールプロパントリアクリレート0. 2%、ベンゾインイソプロピルエーテル0. 1%の割合で混合した溶液を前述の正極活物質層に充分しみこませた。さらに厚み $25 \mu\text{m}$ のポリプロピレンポアフィルターを活物質層が、すべておおわれるよう積層した後、高圧水銀灯の光を照射した。電解液は固体化し、圧力をかけてもしみでるようなことはなかった（部材1）。前述した負極活物質層にあらかじめ、リチウムイオンを挿入する処理を施したのち、固体電解液を充分に含浸させ、高圧水銀灯の光を照射し、電解液を固体化した（部材2）。電解液を固体化した部材1はこの活物質層を除く部分は変性ポリプロピレンフィルム（厚み $16.5 \mu\text{m}$ ）を熱により固定した（部材3）。部材2および部材3を活物質層を内側にしてはり合せ変性ポリプロピレン部を熱により減圧下封止をおこない、（ステンレス）—（正極活物質層）—（固体電解層）—（負極活物質層）—（Cu）の積層構造を有するペーパー状電池を作製した。正極（2）と負極（4）の

エネルギー容量比〔(4)/(2)〕は、1. 5に調製した。実施例1と同様にテストしたところ、初期容量16 mA h、30回目16 mA h、0 V印加時の回路電流は流れずその後の容量は14 mA hであった。また、分解し負極をみたところCuの溶出した形跡はなかった。

【0020】比較例2

実施例4において正極（2）と負極のエネルギー容量比〔(4)/(2)〕を、0. 6とする以外は同様に電池を作製した。0 Vの電圧を印加したところ回路電流はつねに流れづけ、最終的には、Cu側のペーパー電池の外装表面に穴があいてしまった。銅の溶出により穴があいたと思われる。

【0021】実施例5

実施例4において正極集電体層をA1とする以外同様に試験した結果は実施例1と同様であった。

【0022】

【効果】本発明によれば過放電時にもCu集電体の溶出がなくショート、発熱等が起こらない信頼性の高い電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】負極が炭素材料系活物質である従来の電池の正極の電位変化を示す図である。

【図2】負極が炭素材料系活物質である従来の電池の負極の電位変化を示す図である。

【図3】負極が炭素材料系活物質である従来の電池の正極の電位変化、負極の電位変化および該電池の電圧を示す図である。

【図4】本発明の電池の正極の電位変化と負極の電位変化を示す図である。

【符号の説明】

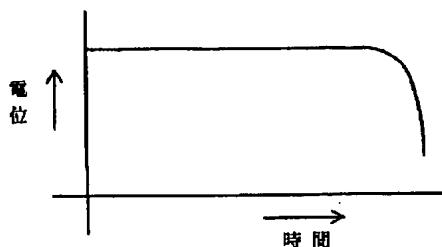
1 正極の電位変化

2 負極の電位変化

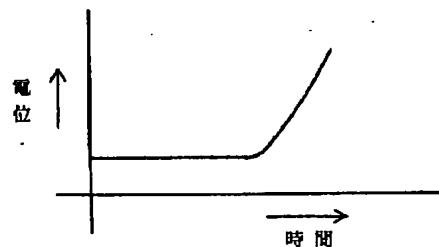
3 電池の電圧

A 電池電圧が0 Vになる点

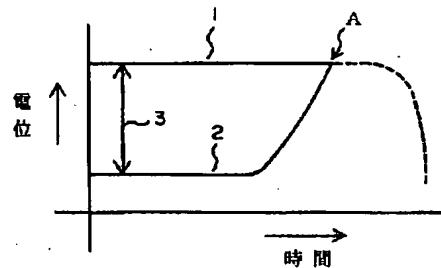
【図1】



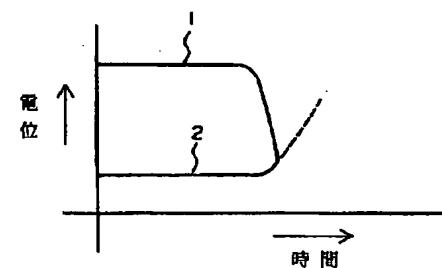
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 藤井 俊茂
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 片桐 伸夫
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内